

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020097415
(43)Date of publication of application: 31.12.2002
A

(21)Application number:	1020010035341	(71)Applicant:	LG CHEM. LTD.
(22)Date of filing:	21.06.2001	(72)Inventor:	CHOI, BEOM GYU KANG, GWI GWON KANG, JEONG WON KIM, YEONG DEUK KO, MIN JIN MUN, MYEONG SEON NAM, HYE YEONG SHIN, DONG SEOK

(51)Int. Cl. C08G 77/02

(54) ORGANIC SILICATE POLYMER AND LOW DIELECTRIC INSULATING MEMBRANE

(57) Abstract:

PURPOSE: A low dielectric organic silicate polymer, its preparation method, a composition for an insulating membrane, its preparation method, an insulating membrane prepared by the method and a semiconductor device employing the insulating membrane are provided, to improve the heat stability, the mechanical properties, the dielectric characteristics and the membrane forming property.

CONSTITUTION: The organic silicate polymer is a hydrolysis condensate of at least one kind of organic silane oligomer represented by the formula 1, and at least one kind of silane compound represented by the formula 2, wherein R1 is H, an aryl group, vinyl group, an allyl group, or an unsubstituted or F-substituted linear or branched alkyl group of C1-C4; R2 is $-(CH_2)_aSiR_3pR_4(3-p)$ (wherein R3 is H, an aryl group, vinyl group, an allyl group, or an unsubstituted or F-substituted linear or branched alkyl group of C1-C4; R4 is Cl, acetoxy, hydroxy group or an unsubstituted or F-substituted linear or branched alkoxy group of C1-C4; p is an integer of 0-2; and a is an integer of 1-6); n and m are an integer of 0-10; R5 is H, an aryl group, vinyl group, an allyl group, or an

unsubstituted or F-substituted linear or branched alkyl group of C1-C4; R6 is Cl, acetoxy, hydroxy group or an unsubstituted or F-substituted linear or branched alkoxy group of C1-C4; and q is an integer of 0-3.

COPYRIGHT KIPO 2003

Legal Status

Date of final disposal of an application (20040130)

Patent registration number (1004190690000)

Date of registration (20040204)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

Date of extinction of right ()

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 7
C08G 77/02

(11) 공개번호 특2002-0097415

(43) 공개일자 2002년12월31일

(21) 출원번호 10-2001-0035341
(22) 출원일자 2001년06월21일

(71) 출원인 주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 남혜영
충청북도청주시흥덕구북대2동보성아파트103동407호
고민진
대전광역시유성구도룡동LG사원아파트5동304호
신동석
서울특별시송파구신천동시영아파트48동207호
문명선
대전광역시서구둔산2동동지아파트104동1306호
강정원
서울특별시노원구하계동극동아파트2동306호
김영득
대전광역시유성구전민동청구아파트101동904호
최범규
대전광역시유성구송강동송강그린아파트311동204호
강귀권
서울특별시강서구화곡3동1036-19호

(74) 대리인 김재만
송병옥

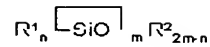
심사청구 : 있음

(54) 유기실리케이트 중합체 및 이를 함유하는 저유전 절연막

요약

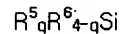
본 발명은 열적으로 안정한 동시에 성막성이 양호하고, 기계적 특성과 유전 특성이 우수한 저유전 유기실리케이트 중합체에 관한 것으로, a) 1 종 이상의 하기 화학식 1로 표시되는 유기 실란 올리고머; 및 b) 1 종 이상의 하기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물의 가수분해 축합물인 유기실리케이트 중합체, 및 이의 제조방법과 이를 이용하는 반도체 소자의 절연막 형성용 조성물, 및 이를 적용한 절연막, 및 그의 제조방법을 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서, R^1 은 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고, R^2 는 $(\text{CH}_2)_p\text{SR}^3\text{R}^4$ 이고, n , 및 m 은 각각 0 내지 10의 정수이고, 상기 R^2 의 R^3 는 수소, 아릴, 비닐, 알릴 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고, R^4 는 염소, 아세톡시, 하이드록시 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고, p 는 0 내지 2의 정수이고, a 는 1 내지 6의 정수이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2의 식에서, R^5 는 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고, R^6 은 염소, 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고, q 는 0 내지 3의 정수이다.

본 발명의 유기실리케이트 중합체는 이를 절연막에 적용하면 얻어지는 막은 절연성이 우수하고, 도막의 균일성, 도막의 기계적 물성이 모두 우수하다.

색인어

유기 실리케이트 중합체, 유기 실란 올리고머, 실란 화합물, 가수분해, 축합물, 저 유전, 반도체 소자, 절연막

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기실리케이트 중합체에 관한 것으로, 특히 열적으로 안정한 동시에 성막성이 양호하고, 기계적 특성과 유전 특성이 우수한 저유전 유기실리케이트 중합체, 및 이의 제조방법과 이를 이용하는 반도체 소자의 절연막 형성용 조성물, 및 이를 적용한 절연막, 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

최근 반도체 소자의 집적도가 증가하면서 소자 내부를 연결하는 도선의 선폭이 급속하게 줄어들고 있으며, 2003년경에는 0.1 μm 의 회로 선 폭을 이용한 고밀도의 소자가 개발될 것으로 예상된다. 일반적으로 반도체 소자의 속도는 트랜지스터의 스위칭 속도와 시그널(signal)의 전달 속도에 비례하고, 시그널의 전달 속도는 배선물질의 저항과 층간 절연막의 정전용량의 곱으로 표시되는 RC 지연(delay)에 의하여 결정된다. 반도체 소자의 집적도가 높아지면 소자내부를 연결하는 금속선간의 폭이 좁아지고, 굵기는 가늘어짐과 동시에 길이는 기하급수적으로 증가하여, 고밀도 칩상의 속도는 스위칭 속도보다는 고밀도 칩상의, RC 지연에 의하여 결정된다. 따라서 고속의 칩을 제조하기 위해서는 저항이 작은 도체와 유전율이 낮은 절연물질을 사용하여야 한다. 또한 저 유전 물질의 사용은 반도체 소자의 속도 증가 뿐만 아니라,

소비전력을 낮출 수 있고, 금속 배선 간의 상호 간섭(cross-talk) 현상을 현저히 감소시킬 수 있는 이점이 있다.

최근 IBM에서 종래의 알루미늄 배선을 사용하지 않고, 전기 전도도가 높은 구리 배선을 사용하여 30 % 이상의 성능 향상을 보인 반도체 시제품을 출시한 바 있다. 반면에 저유전 물질을 적용한 반도체 소자는 적절한 소재 개발의 미비로 아직 시제품이 출시되어 있지 않은 상태이다.

종래의 IC, LSI 등의 반도체 소자의 층간 절연 재료는 유전상수가 4.0인 SiO_2 가 대부분이며, 저유전 물질로 플로린이 도핑된 실리케이트(F-SiO_2)가 일부 소자에 적용되고 있다. 그러나 F-SiO_2 의 경우 플로린의 함량이 6 % 이상일 경우 열적으로 불안정한 상태가 되어 이 방법으로는 유전상수를 3.5 이하로 낮추기 어려운 문제점이 있다. 최근에 이러한 문제점을 해결하기 위하여 극성이 낮고 열적으로 안정한 여러 가지 유기 및 무기 고분자들이 제시되고 있다.

저유전 상수를 갖는 유기 고분자는 플로린을 함유하거나 또는 함유하지 않은 폴리 이미드 수지, 폴리 아릴렌 에테르 수지, 및 퍼플로로 사이클로 부탄 함유 수지 등이 알려져 있다. 이들 유기 고분자들은 대부분 유전상수가 3.0 이하이지만 일반적으로 유리 전이 온도가 낮아서 고온에서의 탄성률이 현저히 떨어지고 선팽창 계수가 매우 높은 문제점이 있다. 또한 플로린을 함유한 유기 고분자는 이러한 물성들이 더욱 저하된다. 반도체 제조 공정 및 패키징 공정은 공정 중에 200 내지 450 °C의 높은 온도까지 올라갈 수 있다. 그러므로 이와 같이 낮은 열적 안정성과 탄성률 및 높은 선팽창 계수를 가지는 유기 고분자는 소자 또는 배선판의 신뢰성을 저하시킬 수가 있다.

상기에서 설명한 유기 고분자의 열적 안정성 문제를 해결하기 위하여 솔-젤(sol-gel) 공정을 이용한 유기실리케이트 고분자 개발이 최근에 진행중이다. 이 방법은 유기 실란을 가수분해, 축합반응 후 경화 공정을 통하여 유기 실리케이트 막을 형성하는 방법이다. 이러한 방법으로 제조되는 수소 또는 메틸 실세스 퀴옥산은 3.0 이하의 낮은 유전 상수를 갖고 450 °C에서 열적으로 안정하다. 그러나 상기 유기실리케이트 고분자는 경화 공정 중에 발생하는 수축 응력이 매우 커서 1 μm 이상의 두께에서 크랙이 발생하고, 수소 또는 알킬기 도입으로 인하여 기계적 강도가 현저히 떨어지는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 고려하여, 반도체 소자의 고속화와 소비 전력량 감소가 가능하며, 금속 배선의 상호 간섭 현상을 현저히 줄일 수 있는 초저유전 배선 층간 절연막으로 사용될 수 있는 저유전 물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 성막 특성이 양호하고, 기계적 특성 및 유전 특성이 우수한 실리카계 중합체와 그의 제조방법, 및 이 중합체를 함유하는 절연막, 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

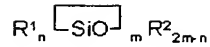
발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 유기 실리케이트 중합체에 있어서,

- a) 1 종 이상의 하기 화학식 1로 표시되는 유기 실란 올리고머; 및
- b) 1 종 이상의 하기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물

의 가수분해 축합물인 유기실리케이트 중합체를 제공한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

R^1 은 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^2 는 $(\text{CH}_2)_a\text{SR}^3_p\text{R}^4_{1-p}$ 이고,

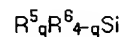
n , 및 m 은 각각 0 내지 10의 정수이고,

상기 R^2 의 R^3 는 수소, 아릴, 비닐, 알릴 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^4 는 염소, 아세톡시, 하이드록시 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

p 는 0 내지 2의 정수이고, a 는 1 내지 6의 정수이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2의 식에서,

R^5 는 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^6 은 염소, 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

q 는 0 내지 3의 정수이다.

또한 본 발명은 유기실리케이트 중합체의 제조방법에 있어서,

a) 유기용매에

- i) 1 종 이상의 상기 화학식 1로 표시되는 유기 실란 올리고머; 및
- ii) 1 종 이상의 상기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물

을 혼합하는 단계;

b) 상기 혼합물에 촉매, 및 물을 가하고 가수분해 및 축합반응을 시키는

단계

를 포함하는 유기실리케이트 중합체의 제조방법을 제공한다.

또한 본 발명은 반도체 소자의 절연막 형성용 조성물에 있어서,

a) i) 1 종 이상의 상기 화학식 1로 표시되는 유기 실란 올리고머; 및

ii) 1 종 이상의 상기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물

의 가수분해 축합물인 유기실리케이트 중합체; 및

b) 유기 용매

를 포함하는 절연막 형성용 조성물을 제공한다.

상기 절연막 형성용 조성물은

c) 유기 분자, 유기폴리머, 유기 텐드리머, 콜로이드상 실리카, 에어로졸, 지오로졸, 및 계면활성제로 이루어진 군으로 부터 1 종 이상 선택되는 첨가제를 목적에 맞추어 더욱 포함할 수 있다.

또한 본 발명은 반도체 소자의 절연막의 제조방법에 있어서,

a) i) 1) 1 종 이상의 상기 화학식 1로 표시되는 유기 실란 올리고머; 및

ii) 1 종 이상의 상기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물

의 가수분해 축합물인 유기실리케이트 중합체; 및

ii) 유기 용매

를 포함하는 절연막 형성용 조성물 용액을 제공하는 단계;

b) 상기 a) 단계의 용액을 반도체 소자의 기재에 도포하여 절연막을 형성시

키는 단계;

c) 상기 b) 단계에서 형성되는 절연막을 건조, 및 소성하는 단계; 및

d) 필요시 상기 절연막을 표면 처리하는 단계

를 포함하는 절연막의 제조방법을 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 유기 실리케이트 중합체로 화학식 1로 표시되는 유기 실란 올리고머, 및 화학식 2로 표시되는 실란 화합물을 일정 비율로 혼합하여 제조되는 가수분해 축합물 및 이의 제조방법, 이를 함유하는 절연막 형성용 조성물 및 이 조성물로 제조되는 공중합 유기실리케이트 고분자 층간 절연막 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 유기실리케이트 중합체는 절연막에 적용되면 기계적 물성이 우수하고, 도막의 균일성, 및 유전율 특성이 우수하다.

본 발명의 유기실리케이트 중합체의 구성성분인 상기 화학식 1 및 화학식 2의 화합물의 조성 비율에는 큰 제한이 없으나, 화학식 1의 유기실란 올리고머를 전체 조성물에 대하여 5 내지 90 중량%를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5 내지 60 중량%이다.

상기 유기실리케이트 중합체를 제조함에 있어서, 상기 화학식 2로 표기된 화합물 중에서 q가 2 또는 3인 화합물을 사용하는 경우에는 총 실란화합물에 대하여 70 중량% 미만, 바람직하게는 40 중량% 미만을 사용하는 것이 바람직하다. 그 이상 사용할 경우에는 막강도의 저하를 가져올 수 있다.

상기 화학식 1 및 화학식 2의 화합물을 포함하는 혼합물은 용매의 존재 하에서 물과 촉매를 첨가하고 가수분해 및 축합 반응을 시켜서 일정한 분자량의 유기 실리케이트 고분자로 얻게되고, 이로부터 절연막 형성용 조성물을 제조한다. 상기 화학식 1 및 화학식 2의 화합물의 혼합 순서에는 특정한 제한이 없으며, 전체 사용량을 처음부터 모두 혼합한 후 가수분해 축합 반응을 하여도 좋고, 화학식 1 및 2의 화합물을 전체 사용량 중 일정량 먼저 가수분해 축합 반응시켜 일정한 분자량으로 키우고 나머지를 후 첨가하여 더욱 반응시켜도 좋다.

본 발명의 중합 또는 절연막 형성용 조성물에 사용된 용매는, 예를 들면 n-펜탄, i-펜탄, n-헥산, i-헥산, 2,2,4-트리메틸펜탄, 시클로 헥산, 메틸시클로 헥산 등의 지방족 탄화 수소계 용매; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 트리메틸 벤젠, 에틸 벤젠, 메틸 에틸 벤젠 등의 방향족 탄화 수소계 용매; 메틸알콜, 에틸알콜, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, 시클로 헥사놀, 메틸사이클로 헥사놀, 글리세롤 등의 알코올계 용매; 테트라하이드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로 퓨란, 에틸에테르, n-프로필에테르, 이소프로필에테르, 디글라임, 디옥신, 디메틸 디옥신, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜디아메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 디메틸 에테르 등의 에테르계 용매; 디에틸카보네이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 에틸락테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트 등의 에스테르계 용매; N-메틸피롤리돈, 포름아마이드, N-메틸포름아마이드, N-에틸포름아마이드, N,N-디메틸아세트아마이드, N,N-디에틸아세트아마이드 등의 아마이드계 용매 등이 있다.

가수분해 및 축합반응에 사용된 용매들은 반응 후 모두 제거하여 유기실리케이트 고분자 오일 또는 분말을 얻고, 다시 이 유기실리케이트 고분자를 막 형성용 유기 용매에 녹여 사용하거나, 또는 가수분해 및 축합반응에 사용된 유기 용매 중 코팅성에 나쁜 영향을 주는 특정 용매를 일정량 제거한 후 직접 막형성에 사용할 수 있다. 상기 유기 용매들은 1 종 또는 2 종 이상 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

본 발명에서는 가수분해 축합반응을 촉진시키기 위하여 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 가수분해 축합반응에 사용되는 촉매는 산 촉매, 염기 촉매, 금속킬레이트화합물 등이 가능하다. 예를 들면, 산촉매는 염산, 질산, 황산, 인산, 포름산, 벤젠술포산, 톨루엔술포산, 아세트산, 옥살산, 말론산, 말레산, 푸마르산, 구연산, 프로피온산 등이 가능하고, 염기촉매는 암모니아, 수산화나트륨, 수산화칼슘, 수산화칼륨, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디메틸 에틸알콜 아민, 모노메틸 디에탄올 아민디아자비스클로헥세센, 피리딘, 피롤피페리딘, 콜린, 피롤리딘, 피페라진 등이 가능하다. 금속킬레이트 화합물은 알루미늄, 티탄, 지르코늄, 주석, 탄탈륨, 플라티늄 등의 금속으로 이루어진 유기금속 화합물을 들 수 있다. 상기 산, 염기 및 금속킬레이트 화합물은 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다. 또한 2 종 이상을 단계적으로 사용하는 것도 가능하다.

이러한 촉매의 첨가량은 사용된 총 실란화합물 1 몰에 대하여 0.0001 내지 1 몰을 사용하고, 바람직하게는 0.5 몰 이하를 사용한다. 촉매의 양이 실란화합물 1 몰당 1 몰 이상일 경우에는 반응 속도가 매우 빨라 분자량 조절이 어렵고, 쉽게 겔이 발생할 우려가 있다.

본 발명에서는 실란화합물의 가수 분해를 위하여 물을 첨가한다. 실란화합물의 가수분해에 적합한 물의 양은 사용된 총 실란화합물의 실리콘 원자 1 몰당 0.1 내지 20 몰이 적당하고, 바람직하기로는 1 내지 10 몰이 적당하다. 물의 첨가 방법은 단속적 또는 연속적으로 첨가가 가능하다. 이때 촉매는 유기 용매 중에 미리 첨가해 있어도 좋고, 수 첨가시 용해 또는 분산시키고 있어도 좋다. 이때 반응 온도는 0 내지 100 °C에서 반응시키고, 15 내지 80 °C에서 반응시키는 것이 더욱 바람직하다. 이때 얻어지는 가수분해 촉합물의 중량 평균 분자량은 500 내지 1,000,000이고, 바람직하게는 100 0 내지 1,000,000 이다.

본 발명에서 얻어지는 막형성용 조성물에는 절연막의 밀도를 더욱 낮추기 위하여 유기분자, 유기폴리머, 텐드리머를 일정량 첨가해도 좋다. 유기물의 종류에는 큰 제한은 없으며, 200 내지 450 °C에서 열분해가 가능한 물질로, 예를 들면 알리파틱 하이드로 카본, 아로마틱 하이드로카본, 에테르 관능기 분자, 에스테르 관능기 분자, 안하이드라이드 관능기 분자, 카보네이트 관능기 분자, 아크릴 관능기 분자, 사이오 에테르 관능기 분자, 아이소시아네이트 관능기 분자, 아이소시아네이트 관능기 분자, 설폰 관능기 분자, 및 설폭사이드 관능기 분자 등으로 구성된 유기분자 또는 고분자 등이 가능하다. 위의 유기분자 또는 유기 고분자는 유기 실리케이트와 반응할 수 있는 알콕시 실란 관능기를 분자 말단 또는 분자내에 함유하여도 좋다. 유기폴리머, 텐드리머는 유기실리케이트 중합체 제조 후 막형성 조성물에 첨가하여 사용하거나 유기실리케이트 중합체 제조시 첨가 할 수 있다.

본 발명에서 얻어지는 막형성용 조성물에는 그 밖의 첨가제로 콜로이드 상태의 실리카, 에어로졸, 지오로졸, 계면활성제 등의 성분을 그 목적에 맞게 일정량 첨가해도 좋다.

본 발명의 조성물의 전 고형분의 농도는 2 내지 60 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량%가 절연막의 막 두께와 보전 안정성을 고려하여 적당하다. 여기에서 고형분 농도는 상기 유기용매의 사용량에 의하여 조절이 가능하다.

본 발명의 절연막 형성용 조성물은 실리콘 웨이퍼, SiO₂ 웨이퍼, SiN 웨이퍼, 화합물 반도체 등의 기체에 도포함으로써 절연막을 형성한다. 절연막의 형성 방법은 스펀코트법, 침지법, 롤 코트법, 스프레이법 등을 사용할 수 있으며, 이들의 방법을 사용하여 일정 두께의 막을 형성하는 것이 가능하다. 그 중에서도 반도체 장치의 다층회로 층간 절연막 제조가 목적인 경우에는 스펀 코트법이 적합하다.

막의 두께는 조성물의 점도와 스펀코터의 회전 속도를 변화시켜 조절할 수 있으며, 통상적으로 반도체 장치의 다층회로 구조의 층간 절연막으로 사용하는 경우에 있어서는 0.5 내지 2 μm 이 적당하다.

코팅 후에는 건조공정과 소성(경화)공정을 거쳐 3차원 구조의 유기실리케이트 고분자 절연막을 형성할 수 있다. 통상적으로 건조온도와 소성온도는 각각 30 내지 300 °C와 300 내지 600 °C에서 실시하는 것이고, 특히 소성온도는 350 내지 500 °C에서 실시하는 것이 바람직하다. 소성온도가 600 °C 이상인 경우에는 유기실리케이트 고분자의 열정안정성이 떨어지고, 반면에 300 °C 이하일 경우에는, 유리실리케이트 고분자의 축중합이 완전히 일어나지 않아, 막의 강도가 저하되고, 잔류관능기의 존재로 인하여 유전 특성이 저하될 가능성이 있다.

건조공정과 소성공정은 연속적으로 일정한 속도로 승온시키면서 할 수 있고 또한, 단속적으로 실시할 수 있다. 단속적으로 실시할 경우, 건조 및 소성 공정을 각각 1 분 내지 5 시간 동안 수행하는 것이 적당하다. 가열방법은 핫플레이트, 오븐, 퍼니스 등을 사용하는 것이 가능하고, 가열분위기는 질소, 아르곤, 헬륨 등과 같은 불활성 기체분위기에서, 산소 함유 기체(예를 들면 공기 등) 분위기 같은 산소분위기, 진공상태 또는 암모니아 및 수소를 함유하는 기체 분위기 하에서 수행하는 것이 가능하다. 상기 가열방법은 건조공정과 소성공정이 모두 같은 가열방법으로 실시하여도 좋고, 각각 다른 방법으로 실시하는 것도 가능하다.

건조공정과 소성공정을 거친 후 필요에 따라 절연막 내부의 하이드록시기 양을 최소화하기 위하여 표면처리를 한다. 표면처리 방법은 일반적으로 알려진 헥사메틸디실라잔, 알킬클로로실란, 알킬알콕시실란, 알킬아세톡시실란과 같은 실릴화 화합물 사용하거나 또는 수소와 같은 환원 분위기 또는 플러린 함유 가스하에서 소성하여 표면처리가 가능하다. 절연막의 실릴화 처리 방법은 실릴화 화합물 또는 용매에 희석한 실릴화 화합물에 침지 또는 스핀 코팅시키거나, 실릴화 화합물의 증기 분위기에서 실시하는 것이 가능하고, 실릴화 처리 후, 절연막을 100 내지 400 °C에 가열하는 것이 바람직하다.

이처럼 하여 얻어지는 막은 절연성이 우수하고, 도막의 균일성, 유전율 특성, 도막의 내크랙성, 도막의 표면 강도가 모두 우수하기 때문에, LSI, 시스템 LSI, DRAM, SDRAM, RDRAM, D-RDRAM 등의 반도체 소자용 층간 절연막, 반도체 소자의 표면 코팅막 등의 보호막, 다층배선 기판의 층간 절연막, 액정표시 소자용의 보호막이나 절연 방지막 등의 용도로 사용하기에 좋다.

이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것이 아니다.

[실시예]

실시예 1

(유기실리케이트 축합물의 제조)

완전히 건조시킨 반응용기에 비닐 트리메톡시 실란 12.5 g, 및 플라티늄 촉매 50 μ l를 넣고 실온에서 15 분 동안 먼저 반응시킨 후, 테트라메틸 시클로실란 5.0 ml를 넣고 50 °C의 질소 분위기 하에서 10 시간 동안 반응시켰다. 남아 있는 반응물은 진공 하에서 완전히 제거한 뒤 NMR 스펙트럼을 통해 반응이 완전히 진행되었음을 확인하였다.

다른 용기에 상기 생성물 2.67 ml, 메틸트리메톡시 실란 13.8 ml, 및 테트라하이드로퓨란 30 ml를 넣고 질소 분위기 하에서 물 5.9 ml, 및 5.0 M의 하이드로 클로린산 1.0 ml를 천천히 첨가하면서 교반시켰다. 이들을 30 분간 실온에서 반응시킨 후, 온도를 60 °C까지 서서히 올리고 가열환류시켜서 밤새(overnight) 반응시켰다.

반응 후 에테르 용매로 희석하고 물로 pH가 중성이 될 때까지 씻어주었다. 얻어진 유기층의 용매를 진공오븐에서 완전히 제거하여 파우더 상태의 생성물을 얻었다.

(절연막 제조)

상기에서 얻어진 파우더 300 mg을 메틸이소부틸 케톤에 녹여 전체 용액이 1.5 g이 되도록 하였다. 얻어진 용액은 필터를 통하여 불순물을 제거한 후 스핀 코팅하여 박막을 얻고, 질소 분위기 하에서 건조 공정 및 경화 공정을 거쳐 절연막을 제조하였다.

실시예 2

(유기실리케이트 축합물의 제조)

완전히 건조시킨 반응용기에 알릴 트리메톡시 실란 14.6 g, 및 플라티늄 촉매 50 μ l를 넣고 실온에서 15 분 동안 먼저 반응시킨 후, 테트라메틸 시클로실란 5.0 ml를 넣고 50 °C의 질소 분위기 하에서 10 시간 동안 반응시켰다. 남아 있는 반응물은 진공 하에서 완전히 제거한 뒤 NMR 스펙트럼을 통해 반응이 완전히 진행되었음을 확인하였다.

다른 용기에 상기 생성물 2.67 ml, 테트라메톡시 실란 2.5 ml, 메틸트리메톡시 실란 11 ml, 및 테트라하이드로퓨란 30 ml를 넣고 질소분위기 하에서 물 5.9 ml, 및 5.0 M의 하이드로 클로린산 1.0 ml를 천천히 첨가하면서 교반시켰다. 이들을 30 분간 실온에서 반응시킨 후, 온도를 60 °C까지 서서히 올리고 가열환류시켜서 밤새(overnight) 반응시켰다.

반응 후 에테르 용매로 희석하고 물로 pH가 중성이 될 때까지 씻어주었다. 얻어진 유기층의 용매를 진공오븐에서 완전히 제거하여 파우더 상태의 생성물을 얻었다.

(절연막 제조)

상기에서 얻어진 파우더는 실시예 1의 방법과 같은 방법으로 건조 및 경화 공정을 거쳐 절연막을 제조하였다.

비교예 1

15 ml의 테트라하이드로퓨란 용매에 메틸트리메톡시 실란 7.5 ml와 4.05 ml의 증류수를 섞은 후, 질소 하에서 2 N 농도의 하이드로클로린산 0.80 ml를 천천히 첨가하면서 교반시켰다.

이들을 30 분간 실온에서 반응시킨 후, 온도를 60 °C까지 서서히 올리고 가열환류시켜서 밤새(overnight) 반응시켰다.

반응 후 에테르 용매로 희석하고 물로 pH가 중성이 될 때까지 씻어주었다. 얻어진 유기층의 용매를 진공오븐에서 완전히 제거하여 파우더 상태의 생성물을 얻었다.

(절연막 제조)

상기에서 얻어진 파우더는 실시예 1의 방법과 같은 방법으로 건조 및 경화 공정을 거쳐 절연막을 제조하였다.

(물성 측정)

상기 실시예 1, 2, 및 비교예 1에서 제조된 유기실리케이트 고분자의 분자량(질량평균 분자량; Mw)은 젤 투과 크로마토그래피법(GPC; Gel Permeation Chromatography)으로 폴리스티렌을 표준으로 하여서 상대 분자량 값을 얻었다.

또한 각각의 박막의 기계적 물성은 2 x 2 인치 Si 웨이퍼(wafer)에 스펀 코팅한 다음, N2 조건 하에 430 °C에서 1 시간 동안 경화시킨 후 측정하였다.

또한 각각의 도막의 유전특성은 MIM(metal/insulator/semiconductor) 소자를 Si 웨이퍼 위에 제작하고 HP사의 LCR 미터를 이용하여 1 Mhz에서 측정하였다.

또한 각각의 내크랙성 여부는 1 μm 두께의 박막을 제작하여 크랙 발생여부를 관찰하였다.

상기 각각의 실험 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구 분	실시예 1	실시예 2	비교예 1
분자량(Mw)	22000	8860	10100
유전상수	2.51	2.56	2.68
크랙속도(crack velocity)	$2.8e^{-12}$	$3.4e^{-12}$	$8.3e^{-9}$

상기 표 1에서 알 수 있듯이, 본 발명에 의하여 제조되는 유기실리케이트 고분자로 박막을 제조한 경우 유전 특성이 우수하고, 내크랙성이 향상됨을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 유기실리케이트 중합체는 이를 절연막에 적용하면 얻어지는 막은 절연성이 우수하고, 도막의 균일성, 유전율 특성, 도막의 기계적 특성이 모두 우수하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

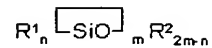
유기 실리케이트 중합체에 있어서,

a) 1 종 이상의 하기 화학식 1로 표시되는 유기 실란 올리고머; 및

b) 1 종 이상의 하기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물

의 가수분해 축합물인 유기실리케이트 중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

R^1 은 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^2 는 $(\text{CH}_2)_p \text{SR}^3_a \text{R}^4_{3-a}$ 이고,

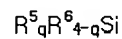
n , 및 m 은 각각 0 내지 10의 정수이고,

상기 R^2 의 R^3 는 수소, 아릴, 비닐, 알릴 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^4 는 염소, 아세톡시, 하이드록시 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

p 는 0 내지 2의 정수이고, a 는 1 내지 6의 정수이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2의 식에서,

R^5 는 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^6 은 염소, 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

q 는 0 내지 3의 정수이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 유기 실란 올리고머의 함유량이 5 내지 90 중량%인 유기실리케이트 중합체.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 중합체의 중량 평균 분자량이 500 내지 1,000,000인 유기실리케이트 중합체.

청구항 4.

유기실리케이트 중합체의 제조방법에 있어서,

a) 유기용매에

i) 1 종 이상의 하기 화학식 1로 표시되는 유기 실란 올리고머; 및

ii) 1 종 이상의 하기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물

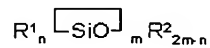
을 혼합하는 단계;

b) 상기 혼합물에 촉매, 및 물을 가하고 가수분해 및 축합반응을 시키는

단계

를 포함하는 유기실리케이트 중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

R^1 은 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^2 는 $(\text{CH}_2)_n \text{SR}^3 \text{R}^4$ 이고,

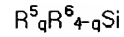
n , 및 m 은 각각 0 내지 10의 정수이고,

상기 R^2 의 R^3 는 수소, 아릴, 비닐, 알릴 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^4 는 염소, 아세톡시, 하이드록시 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

p는 0 내지 2의 정수이고, a는 1 내지 6의 정수이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2의 식에서,

R^5 는 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^6 은 염소, 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

q는 0 내지 3의 정수이다.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

상기 a)단계의 혼합물은 화학식 1의 유기 실란 올리고머의 함유량이 5 내지 90 중량%인 유기실리케이트 중합체의 제조방법.

청구항 6.

제 4 항에 있어서,

상기 b)단계의 촉매가 축중합되는 총 실란 화합물 1 몰에 대하여 0.0001 내지 1 몰이 가해지는 유기실리케이트 중합체의 제조방법.

청구항 7.

제 4 항에 있어서,

상기 b)단계의 물이 축중합되는 총 실란 화합물의 실리콘 원자 1 몰에 대하여 0.1 내지 20 몰이 가해지는 유기실리케이트 중합체의 제조방법.

청구항 8.

반도체 소자의 절연막 형성용 조성물에 있어서,

a) i) 1 종 이상의 하기 화학식 1로 표시되는 유기 실란 올리고머; 및

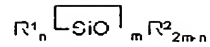
ii) 1 종 이상의 하기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물

의 가수분해 축합물인 유기실리케이트 중합체; 및

b) 유기 용매

를 포함하는 절연막 형성용 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

R^1 은 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^2 는 $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{SR}^3_a\text{R}^4_q$ 이고,

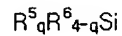
n , 및 m 은 각각 0 내지 10의 정수이고,

상기 R^2 의 R^3 는 수소, 아릴, 비닐, 알릴 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^4 는 염소, 아세톡시, 하이드록시 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

p 는 0 내지 2의 정수이고, a 는 1 내지 6의 정수이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2의 식에서,

R^5 는 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^6 은 염소, 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

q 는 0 내지 3의 정수이다.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 조성물이

c) 유기분자, 유기폴리머, 유기텐드리머, 콜로이드상 실리카, 에어로졸, 지오로졸, 및 계면활성제로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 첨가제를 더욱 포함하는 반도체 소자의 절연막 형성용 조성물.

청구항 10.

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 조성물은 고형분 농도가 2 내지 60 중량%인 반도체 소자의 절연막 형성용 조성물.

청구항 11.

반도체 소자의 절연막의 제조방법에 있어서,

a) i) 1) 1 종 이상의 하기 화학식 1로 표시되는 유기 실란 올리고머; 및

1-) 1 종 이상의 하기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물

의 가수분해 축합물인 유기실리케이트 중합체; 및

ii) 유기 용매

를 포함하는 절연막 형성용 조성물 용액을 제공하는 단계:

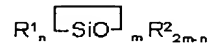
b) 상기 a)단계의 용액을 반도체 소자의 기재에 도포하여 절연막을 형성시

키는 단계; 및

c) 상기 b)단계에서 형성되는 절연막을 건조, 및 소성하는 단계

를 포함하는 절연막의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

R^1 은 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^2 는 $(CH_2)_aSR^4_p$ 이고,

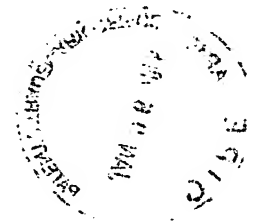
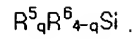
n , 및 m 은 각각 0 내지 10의 정수이고,

상기 R^2 의 R^3 는 수소, 아릴, 비닐, 알릴 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^4 는 염소, 아세톡시, 하이드록시 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

p 는 0 내지 2의 정수이고, a 는 1 내지 6의 정수이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2의 식에서,

R^5 는 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^6 은 염소, 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

q 는 0 내지 3의 정수이다.

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

상기 b)단계의 건조는 30 내지 300 °C의 온도에서 실시되고, 소성은 300 내지 600 °C의 온도에서 실시되는 절연막의 제조방법.

청구항 13.

제 11 항 기재의 방법으로 제조되는 반도체 소자의 절연막.

청구항 14.

제 11 항 기재의 방법으로 제조되는 절연막을 포함하는 반도체 소자.